

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut
Geoloogia osakond

Raul Paat

**KALTSIIDI VÄLJASETTIMISE POTENTSIAALI
HINDAMINE EESTI ALLIKASOODE ALLIKATES**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Martin Liira
Marko Kohv

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

Allkiri, kuupäev

TARTU 2015

Sisukord

Sisukord.....	2
Sissejuhatus	3
1. Teoreetiline taust	5
1.1 Keemiliste reaktsioonide tasakaal ning küllastusindeks	5
1.2 Karbonaadi-vee geokeemiline süsteem	6
1.3 Allikalubja olemus ja selle tekkimine	9
1.4 Allikasood	11
2. Materjalid ja metoodika	13
2.1 Uuringualade kirjeldus	13
2.1.1 Viidumäe seirepiirkond	14
2.1.2 Vormsi seirepiirkond.....	15
2.1.3 Kiigumõisa seirepiirkond	16
2.2 Metoodika.....	17
3. Tulemused ja arutelu	19
Kokkuvõte	26
Tänuavaldused.....	27
Summary	28
Kasutatud kirjandus	29
Lisad	31
Lisa 1. Termaalne allikalubi.....	31
Lisa 2. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 25.-26.08.2014.....	32
Lisa 3. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 8.-9.11.2014.....	33
Lisa 4. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 26.-27.02.2015.....	34
Lisa 5. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 21.-22. ja 27.04.2015.....	35
Lisa 6. Seirepunktidest võetud setteproovide analüüs, CaCO ₃ sisalduse määramine.	36

Sissejuhatus

Eesti aluspõhjakihtides asuv vesi pärineb pinnakattest. Filtratsiooni teel jõuab vesi pinnakattest aluspõhja kivimiteni. Mööda aluspõhja lõhesid ning karbonaatkivimites olevaid karste tungib põhjavesi enamasti edasi jõgedesse või avaneb maapinnal allikatena (Raukas, 1995). Kui maapinnale väljub põhjavesi rõhu all, on tegemist tõusuallikatega ning vabapinnalise väljumise korral kutsutakse neid langeallikateks (Eesti Loodus 2012).

Maapinnast väljuvate langeallikate ümber tekivad tihti allikasood. Allikalupja sisaldav allikasoo on üks enim ohustatud soorühmi nii Euroopas kui kogu ülejäänud maailmas. Hinnanguliselt arvatakse, et Euroopas koos Põhja-Ameerikaga on säilinud vaid umbes 500 allikalubja sood. Üle Eesti on nõrglubja soid vähe uuritud, arvatakse, et siinsetel aladel võiks neid leiduda umbes poolsada tükki, mis oma suuruselt on väikesed (Truus ja Ilomets, 2012).

Sood, sealhulgas ka allikalupja sisaldavad allikasood, kuuluvad põhjaveest sõltuvate ökosüsteemide alla. Nende koostis, struktuur ning funktsioon on otseselt sõltuv põhjavee olemasolust ning selle liikumisest. Põhjavee ülesanne sellistes süsteemides on varustada keskkonda veega ja toitainetega ning tagada vee stabiilne temperatuur. Soode uurimine ning kaitsmine on oluline, sest mõningad sootüübid on elupaigaks haruldastele linnu- ja taimeliikidele ning selgrootutele (Kløve et al. 2011). Maade kuivendamisega on inimene hävitanud suure osa allikasoid (Truus ja Ilomets, 2012).

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on allikalubjasoodes kaltsiidi väljasettimise potentsiaali hindamine kolme Natura 2000 uuringuala, Kiigumõisa Roosna-Allikul, Prästvike Vormsil ning Viidumäe Saaremaal, näitel. Selleks kasutatakse antud uuringualade veeproovide keemilise analüüsi tulemusi geokeemiliseks modellerimiseks ja allikalubja väljasettimise potentsiaali hindamiseks. Teades kaltsiidi küllastusindekseid põhjavees ning allikalubja väljasettimist kontrollivaid keskkonnaparameetreid, saab välja pakkuda võimalusi, kuidas muuta allikalubja settimisala laiemaks või selle settimist suurendada.

Bakalaureusetöö on üks osa Eesti Loodushoiu Keskuse projektist „Springday“. Projekti eesmärgiks on uuringute tulemuste põhjal läbi viia konkreetseid tegevusi, mis aitavad taastada

nõrglupja sisaldavaid allikasoid ning hoida nende seisundit eelnevalt mainitud kolmel Natura 2000 uuringualal.

1. Teoreetiline taust

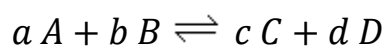
1.1 Keemiliste reaktsioonide tasakaal ning küllastusindeks

Valdav osa reaktsioone maapinnal toimuvad tavaliselt vee juuresolekul. Vesi loob lahuselise keskkonna, kus ioonid ja molekulid saavad üksteist vastastikku mõjutada. Kui ioonid või molekulid saavad kokku, võivad nende vahel tekkida sidemed, mille tõttu saame öelda, et on toimunud keemiline reaktsioon ning tekkinud on saadused. Sellised keemilised reaktsioonid on kirja pandud valemitega, mis väljendavad reagentide ja saaduste masside ning laengute tasakaalu. Selliseid reaktsioonivalemeid kasutatakse, et mõista keemiliste reaktsioonide olemust (Faure, 1998).

Keemilistel reaktsioonidel on kalduvus püüelda tasakaalu poole. Keemilise reaktsiooni tasakaal saavutatakse, kui ajas tarbitakse reagente ning tekib saadusi võrdsetes kogustes. Kui reaktsioon jõuab tasakaalu, jääb reaktsioon näiliselt seisma. See tähendab, et nii reagentide kui ka saaduste kogused lahuse suhtes on jäänud konstantseks ning kumbagi juurde ei teki. Reaktsioon muutub taas aktiivseks, kui selle tasakaal rikutakse, muutes selle füüsikalisi või keemilisi tingimusi. *Le Chatelier'i* printsiibi kohaselt leiab keemiline reaktsioon uue tasakaalu, kui senist tasakaaluseisundit häiritakse (Faure, 1998).

Keemiliste reaktsioonide vastastikku toimumist ehk elementide lahustumist ning settimist iseloomustab massitoimeseadus. Massitoimeseadus väidab, et keemilised reaktsioonid jõuavad tasakaalu, kui ühtepidi toimuva reaktsiooni kiirus on võrdne sellele vastupidise reaktsiooni kiirusega (valem 1). Teades keemilises reaktsioonis reageerivate ainete ning nendest tekkivate saaduste molaarseid koefitsiente ja kontsentratsioone, saame massitoimeseaduse järgi leida selle tasakaalukonstandi K (valem 2). Tasakaalukonstant kehtib vaid juhul, kui reaktsioonis osalevate reageerivate elementide ning saaduste kontsentratsioonid ei muutu (Faure, 1998).

Keemilise reaktsiooni võrrandist avaldatuna näeb massitoime seadus välja järgmiselt:



valem (1)

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K$$

valem (2)

Väikeste tähtedega (a, b, c, d) on tähistatud reaktsioonis osalevate ionide molaarseid koefitsiente, mis on saadud reaktsiooni tasakaalu viies. Tähtedega C ja D on tähistatud reaktsiooni saadused ning A ja B tähistavad lähteaineid. Tähed nurksulgudes on lähteainete ja saaduste kontsentratsioonid.

Kõige tavalisemaks näiteks keemilises tasakaalus oleva vedeliku ja tahkise kohta on kivimi ning põhjavee vaheline reaktsioon. Hindamaks mineraalide küllastust looduslikes vetes, kasutatakse mõistet küllastusindeks *SI* (Langmuir, 1997). Teades fluidi sees olevate keemiliste elementide jagunemist, saab arvutada, milliste mineraalide suhtes on see alaküllastunud või üleküllastunud. Leides otsitava mineraali ionaktiivsusprodukti *Q* ning teades selle mineraali tasakaalukonstanti, saame arvutada mineraali küllastusindeksi *SI* selles fluidis, kasutades järgmist valemit:

$$SI = \log Q/K$$

valem (3)

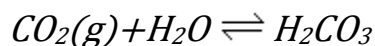
Lahus on tasakaalus, kui mineraali ionaktiivsusprodukt *Q* on võrdne selle tasakaalukonstandiga ning küllastusindeks on null. Kui mineraali küllastusindeks tuleb negatiivne, on fluid selle mineraali suhtes alaküllastunud. Positiivse tulemuse korral on fluid mineraali suhtes üleküllastunud. Kui küllastusindeks on positiivne, siis lahus on metastabiilses olekus ning üleküllastunud olekus mineraal settib välja. Siiski tuleb märkida et küllastusindeks näitab ainult mineraali potentsiaali välja seadmiseks, reaalne välja settimine võib olla takistatud teiste protsesside poolt (Bethke, 2008).

1.2 Karbonaadi-vee geokeemiline süsteem

Karbonaatsed kivimid on levinud umbes 20% maakera pinnast (Langmuir, 1997). Karbonaatseid kivimeid moodustavad põhiliselt Ca- ja Mg-karbonaadid, mis reageerivad kergesti põhjaveega ning muudavad selle karedaks. Teised karbonaatseid kivimeid moodustavad mineraalid võivad olla aragoniit (CaCO_3), sideriit (FeCO_3) ja rodokrosiit (MnCO_3), kuid neid leidub pinnases väiksemates kogustes. Lisaks karbonaatsetele kivimitele

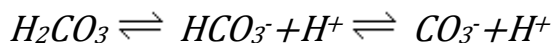
leidub karbonaatseid mineraale ka liiva või liivakivide veekompleksis. Seal leidub neid aktseessoorsete mineraalidena või liivaterade vahelise tsemendina (Appelo ja Postma, 1999). Rusikareegel ütleb, et kui karbonaatseid mineraale on pinnases rohkem kui 1%, hakkavad need mõjutama pinnase ja põhjavee keemiat (Langmuir, 1997).

Karbonaatkivimid, nagu ka teised mineraalsed lasundid, on mõjutatud keemilisest murenemisest, mille käigus lahustatakse mineraale moodustavad elemendid ning kantakse need läbi geoloogiliste ja geokeemiliste protsesside laiali (Faure, 1998). Karbonaathape (H_2CO_3) on kõige suuremas koguses esinev hape looduslikes vetes. Selle tõttu annab H_2CO_3 ka kõige suurema panuse kivimite keemilisele murenemisele. Karbonaathape tekib süsihappegaasi reageerimisel veega (valem 4) (Langmuir, 1997).



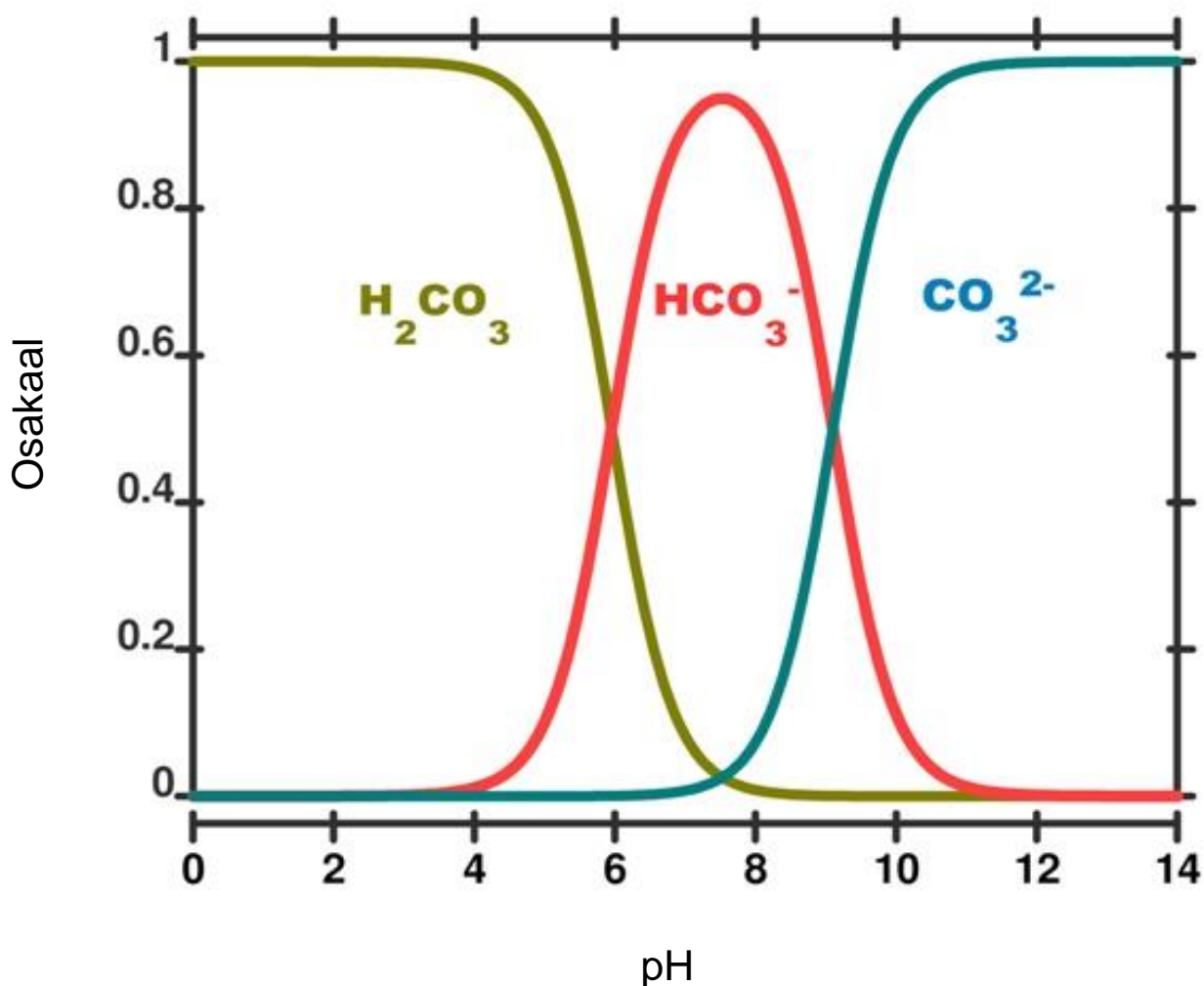
valem (4)

Karbonaathape on nõrk hape ja dissotseerub kergesti. Karbonaathappe dissotsiatsioon on kaheastmeline, kus esimeses järgus on produktiks bikarbonaatioon, ning teises järgus karbonaatioon (valem 5) (Krauskopf, 1967).



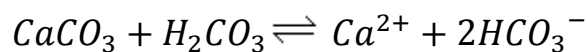
valem (5)

Sõltuvalt vee pH-st võib karbonaathappe dissotsiatsiooni produktid esineda looduslikes pinnase- ning põhjavetes peamiselt kolmes erinevas vormis. Vahemikus pH=6,35 ja pH=10,33 domineerib vees vesinikkarbonaatioon (HCO_3^-). Vee pH langemisel madalamale väärtusest 6,35 hakkavad veed küllastuma karbonaathappest. Kui vee pH>10,33, muutub dominantseks karbonaatioon (CO_3^{2-}) (Joonis 1). Kaltsiumi- ning vesinikkarbonaatioonirikkad veed, mis on vajalikud allikalubja tekkimiseks, tekivad karbonaatkivimite lahustumisel karbonaathappega (Langmuir, 1997).



Joonis 1: Karbonaathappe esinemise vorm looduslikes vetes sõltuvuses vee pH-st, temperatuuril 25° C, joonis täiendatud töö autori poolt (Sceptical Science).

Kui kaltsiumkarbonaat lahustub karbonaathappes, saab seda iseloomustada järgneva reaktsioonivõrrandi abil (valem 6).

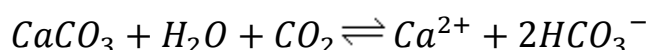


valem (6)

Kaltsiumkarbonaadi ja karbonaathappe vaheline reaktsioon (valem 6) on väga oluline mõistmaks karbonaatide käitumist looduslikes tingimustes. Ettepoole reaktsioon näitab, kuidas käituvad karbonaadid, kui need karbonaathappe tõttu keemiliselt murenevad. Tagurpidi reaktsioon väljendab aga olukorda, kuidas $CaCO_3$ lahusest välja settib. Reaktsioonivõrrandist väljendub ka pH mõju karbonaadi lahustumisele lahuses. Madalate pH

väärtuste juures, kui enamus lahuses lahustunud karbonaadist on karbonaathappe (H_2CO_3) vormis, on eelistatud ettepoole reaktsioon. Lahuse pH kasvades kaldub reaktsioon karbonaadi settimise suunas, sest lahuses hakkavad domineerima aluselised OH^- ning nõrgalt happelised HCO_3^- ioonid.

Eelnev võrrand näitab ka, et reaktsiooni tasakaalu nihkumist produktide või saaduste poole ning karbonaadi lahustuvust mõjutab ka süsihappegaasi (CO_2) osarõhk. Süsihappegaasi osarõhust lahuses sõltub lahustunud karbonaathappe (H_2CO_3) kontsentratsioon (valem 7).



valem (7)

Igasugune protsess, mis tõstab lahusele kättesaadavat CO_2 kogust, suurendab CaCO_3 lahustuvust. Igasugune CO_2 vähenemine põhjustab karbonaadi väljasettimist lahusest. Tähtsaimad looduslikud protsessid, mis mõjutavad CaCO_3 lahustuvust ning reaktsiooni tasakaalu karbonaadi ja selle saaduste vahel, on näiteks temperatuuri muutused, rõhumuutused, orgaaniline aktiivsus ning orgaanika lagunemine (Krauskopf, 1967).

Süsihappegaasi kokkupuutel põhjaveega tekib samuti karbonaathapet sisaldav lahusti, mis karbonaatkivimitega kokkupuutel neid keemiliselt lahustab. Põhjavette lahustunud kaltsium ja vesinikkarbonaatioonid liiguvad veekompleksis edasi, kuni keskkonnatingimuste muutumisel toimub vastupidine reaktsioon ning karbonaatne aines settib allikalubjana (CaCO_3) (Pentecost, 2005).

1.3 Allikalubja olemus ja selle tekkimine

Allikalubi on kontinentaalsetes oludes keemiliselt settinud kaltsiumkarbonaat (CaCO_3), mis settib allikate, jõgede ja ojade ümbruses, vahetevahel ka järvedes. Allikalubjal on madal kuni keskmine poorsus. Enamus allikalubjast tekib kaltsium- ja vesinikkarbonaatiooniga küllastunud põhjavee süsihappegaasi sisalduse muutumisel (Pentecost, 2005).

Süsihappegaasi sisalduse muutus ja seeläbi kaltsiumkarbonaadi settimine või lahustumine vees(t) on eelkõige tingitud vee temperatuurist. Karbonaatide lahustuvus on otseselt seotud süsihappegaasi lahustuvuse muutumistega vees. Süsihappegaasi nagu iga teise gaasi

lahustuvus on külmas vees palju kõrgem kui kuumas. Sellest tulenevalt väheneb temperatuuri tõusul ka kaltsiumkarbonaadi lahustuvus. Sellepärast erinebki CaCO_3 lahustuvuse sõltuvus temperatuurist enamuste teiste soolade omadest. Kaudselt on kaltsiumkarbonaadi settimine põhjustatud ka taimede fotosünteesist. Taimed kasutavad oma elutegevuse käigus vees olevat süsihappegaasi ning vähendavad seeläbi selle osarõhku vees. Vastupidiselt fotosünteesile suurendab orgaanilise aine lagunemine CaCO_3 lahustuvust vees. Aeroobsetes tingimustes eraldab orgaanilise aine lagunemine suures hulgas süsihappegaasi veekeskkonda ja see omakorda muudab karbonaadid lahustavamaks (Krauskopf, 1967). CO_2 osarõhk vees on kõige väiksem päikesepaistelisel ajal, mil taimede fotosüntees on kõige intensiivsem. Kõige suuremaid süsihappegaasi koguseid võib veest leida öösi, kui fotosüntees on päikesevalguse puudumise tõttu pidurdunud, kuid orgaanilise aine lagunemine ning raku hingamine toimuvad (Langmuir, 1997).

Kaltsiumkarbonaadi settimine on mõjutatud ka üleüldisest rõhust. Rõhu suurenemine tõstab kergelt CaCO_3 lahustuvust vees. Suuremate rõhkude juures, näiteks meresügavustes, on rõhu mõju lahustuvusele palju märkimisväärssem kui pinnalähedastes vetes. Pinnaselähedastes keskkondades mõjutab rõhk karbonaadi lahustuvust siiski läbi lahustunud süsihappegaasi sisalduse vees. Antud juhul on süsihappegaasi sisaldus vees sõltuvuses ümbritseva atmosfääri gaasi rõhust. Teoreetiliselt peaksid isegi väiksemad päevased rõhukõikumised avaldama mõju karbonaadi lahustuvusele (Krauskopf, 1967).

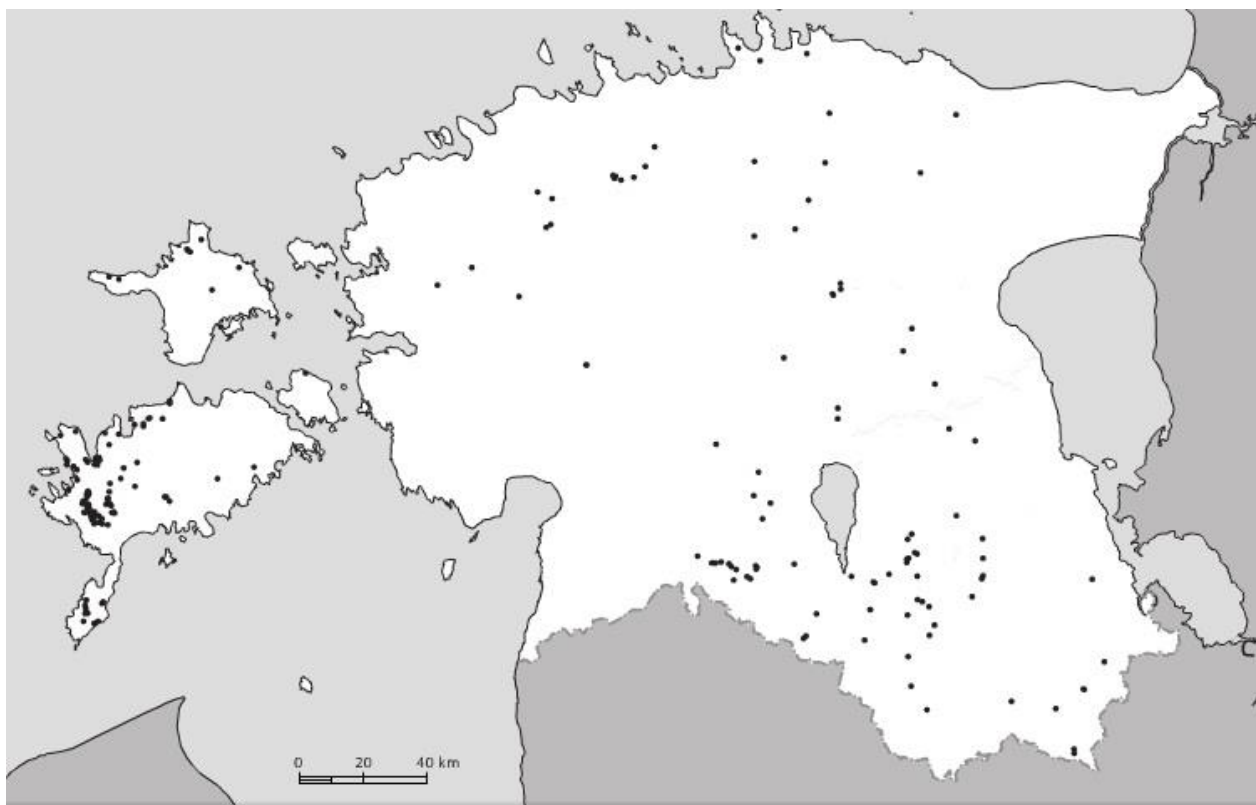
Allikalupja võib tekkekohtade temperatuuride ning vees lahustunud CO_2 päritolu alusel jagada termalse ja atmosfäärse tekkega lubjaks. Termalselt tekkinud allikalubja puhul pärineb karbonaatkivimeid lahustav süsihappegaas termalsetest protsessidest, mis toimuvad maakoos või isegi sellest sügavamal. Termalselt moodustunud süsihappegaas lahustub kõrgtemperatuurilises ning kõrge rõhu all olevas põhjavees. Tekkinud põhjavesi on suuteline lahustama suuri koguseid karbonaatkive. Termalset allikalupja leidub enamasti piirkondades, kus on intensiivne vulkaaniline ja tektooniline aktiivsus (Pentecost, 2005). Üks kuulsaimaid termalse tekkega allikalubja leiukohti on *Mammoth Hot Springs* Ameerika Ühendriikides, Yellowstone'i rahvuspargis (Lisa 1).

Teisel juhul settib allikalubi külmast põhjaveest. Atmosfäärse tekkega allikalubja termin on kasutusele võetud, arvestades pinnase- ja põhjavees oleva CO_2 päritolu. Külmas allikavees oleva süsihappegaasi päritolu on seotud maapealse taimestiku ja selle lagunemisega, ning

mullaõhuga. Kuna nii taimedes olev süsinik kui ka mullaõhus olev süsihappegaas on seotud atmosfääriga, siis saame seda nimetada atmosfäärse tekkega allikalubjaks (Pentecost, 2005). Eesti puhul saame rääkida vaid atmosfäärse tekkega allikalubjast.

1.4 Allikasood

Allikasoid Eestis esindavad 230 ala üldpindalaga 784 ha (Joonis 2). Ligikaudu pooled allikasood asuvad Saaremaal, mis on ka taimestiku liigilise koosseisu suhtes looduskaitsealiselt kõige väärtuslikumad. Kõige väärtuslikumad allikasood Saaremaal asuvad Viidumäe looduskaitsealal. Allikasoodede arvukus on kõrge ka Eestimaa kõrgustike nõlvadel, näiteks Sakala kõrgustiku lõunaosas ja Pandivere kõrgustiku idapoolsel küljel (Paal ja Leibak, 2011). Allikasoodes settib sealsetest allikavetest teatud tingimustel CaCO_3 ning seguneb mullaga. Lisandunud lubisete takistab vee happestumist ning veekogude eutrofeerumist, mis tagab soode kõrge biodiversiteedi (Bobbink et al. 2006). Lupja sisaldavad allikasood kuuluvad Euroopa loodusdirektiivi järgi karbonaatsete madalsoode klassi, veelgi täpsemalt nõrglubja moodustavasse elupaigatüüpi (7220). Allikalubja esinemine soode turbas tagab selle suure mineraalide sisalduse, eelkõige just kaltsiumi suure kontsentratsiooni. Nõrglubja-allikasoodes allikalubja tekkimisel settib samal ajal kaltsiumiga veest välja ka mineraalsel kujul fosfor, mis on tähtis toiteelement taimedele. Suure mineralisatsiooni tõttu antud soode pinnases kasvab seal ka palju haruldasi taimeliike. Soontaimedest näiteks pääsusilm, lubikas, lemmelill, pruun sepsikas, raudtarn, kuning-kuuskjalg; käpalistest kuradi- ja kahkjaspunane sõrmkäpp, hall ja tõmmu käpp, harilik käoraamat, soo-neiuvaio ja suur käopõll. Samblaliikidest on kõige esinduslikumad täht-kuldsammal, lubi-allikasammal, sõnajalg-nöörsammal, harilik ja sirge skorpionsammal, tavasirbik, allika-pungsammal ja kamm-roodik (Truus ja Ilomets, 2012).

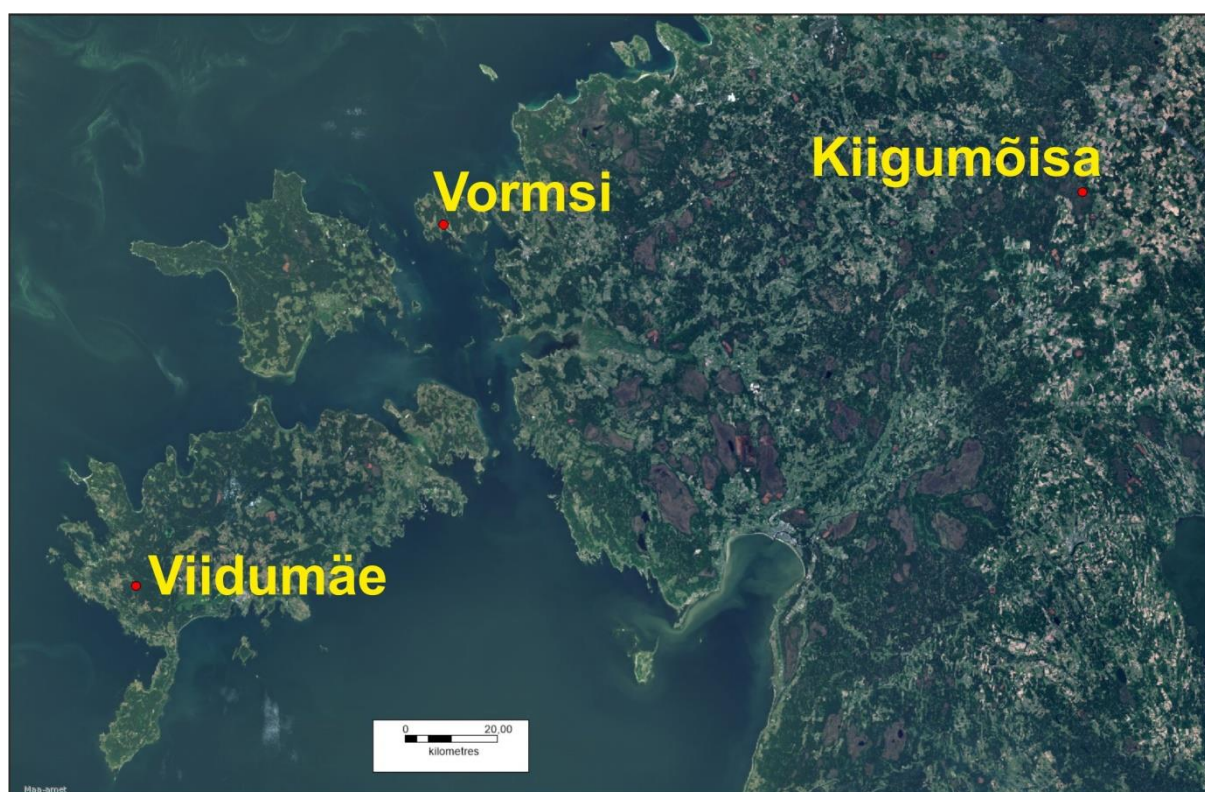


Joonis 2: Allikasooode levik Eestis (Paal ja Leibak, 2011).

2. Materjalid ja metoodika

2.1 Uuringualade kirjeldus

Eesti Loodushoiu Keskuse projekti Springday raames on välja valitud kolm seireala proovide võtmiseks. Asukohtadeks on Roosna-Allikul asuvad Kiigumõisa allikad, Vormsil oleva Prästvike järve vahetus läheduses paiknevad allikad ning Viidumäe looduskaitseala allikasood Saaremaal (Joonis 3). Viidumäe seireala on jaotunud kaheks: üks kuivendusest mõjutatud ning projekti käigus taastatav allikasood ning mõjutamata loodusliku foonina jälgitav ala Nakimetsa allikate juures. Vastava töö raames on antud asukohtadest võetud veeproovid ja setteproovid ning samaaegselt on teostatud vee pH, elektrijuhtivuse, temperatuuri ja leelisuse mõõtmised.



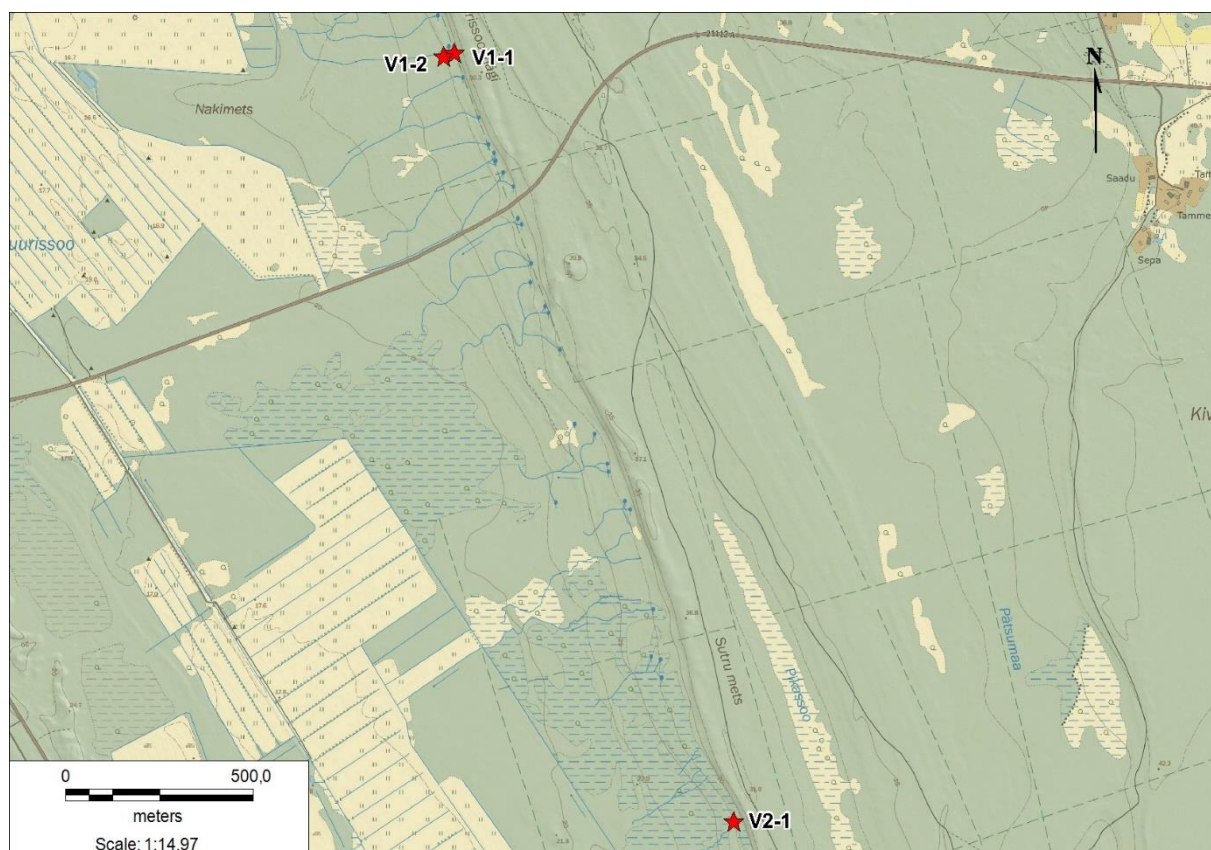
Joonis 3: Veeproovide ning setteproovide võtmise asukohad, taustaks maa-ameti WMS-teenuse ortofoto.

Seirepunkte, kus on teostatud mõõtmisi ja võetud veeproove, on kokku 12. Siia lisanduvad ka punktid, kus mõõtmisi on tehtud ainult üks kord. Mõõtmisi ning veeproovide võtmist seirepunktidest on kokku teostatud neljal korral. Jaotumine on toimunud nii, et igal aastaajal

toimuks punktide seire vähemalt üks kord. Andmeid käidi kogumas augustis ja novembris aastal 2014 ning veebruaris ja aprillis aastal 2015.

2.1.1 Viidumäe seirepiirkond

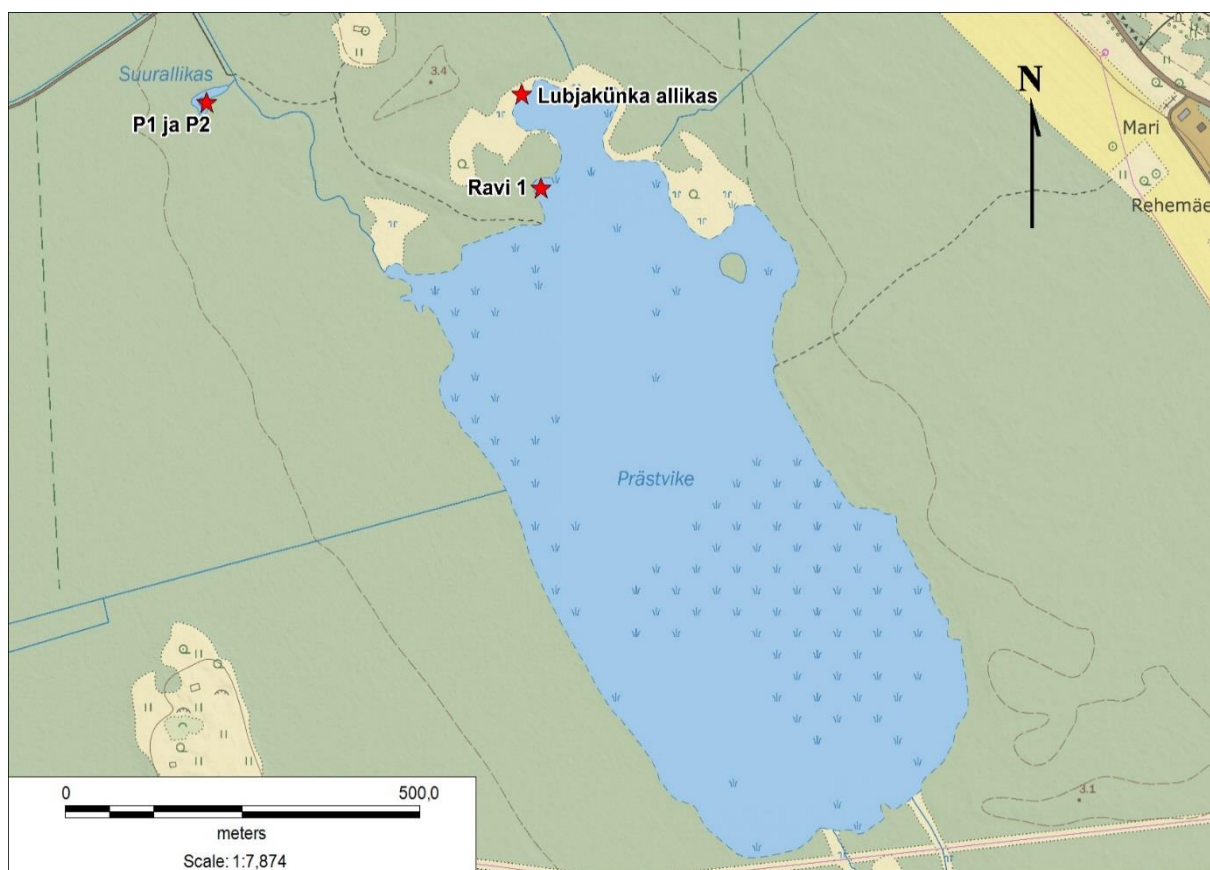
Viidumäe allikad paiknevad Lääne-Saaremaa keskkõrgendiku jalamil. Kõrgendik koosneb glatsiofluviaalsest kruusast, liivast ning moreenist. Sealset pinnavormi on kujundanud erinevad Läänemere staadiumid, eolne tegevus ning ümbritsevaid madalamaid piirkondi turba ladestumine. Läbi vett hästijuhtivate kihtide jõuab põhjavesi kõrgendiku jalamile, kus on hulgaliselt infiltratsioonialasid. Nende allikate väljavoolukohtade ümber on tekkinud allikasood (Kohv ja Jõeleht, 2014). Viidumäe seirealal asub kolm seirepunkti: seireala põhjapoolses osas Nakimetsa allikate juures punktid V1-1 (allika väljavool maa seest) ja V1-2 (ca 5m kaugusel allika väljavoolu kohast) ning lõunapoolses osas seirepunkt V2-1 (allikavee väljavool maa seest) (Joonis 4).



Joonis 4: Viidumäe projektialal asuvate seirepunktide asukohad. Taustaks maa-ameti WMS-teenuse põhikaart.

2.1.2 Vormsi seirepiirkond

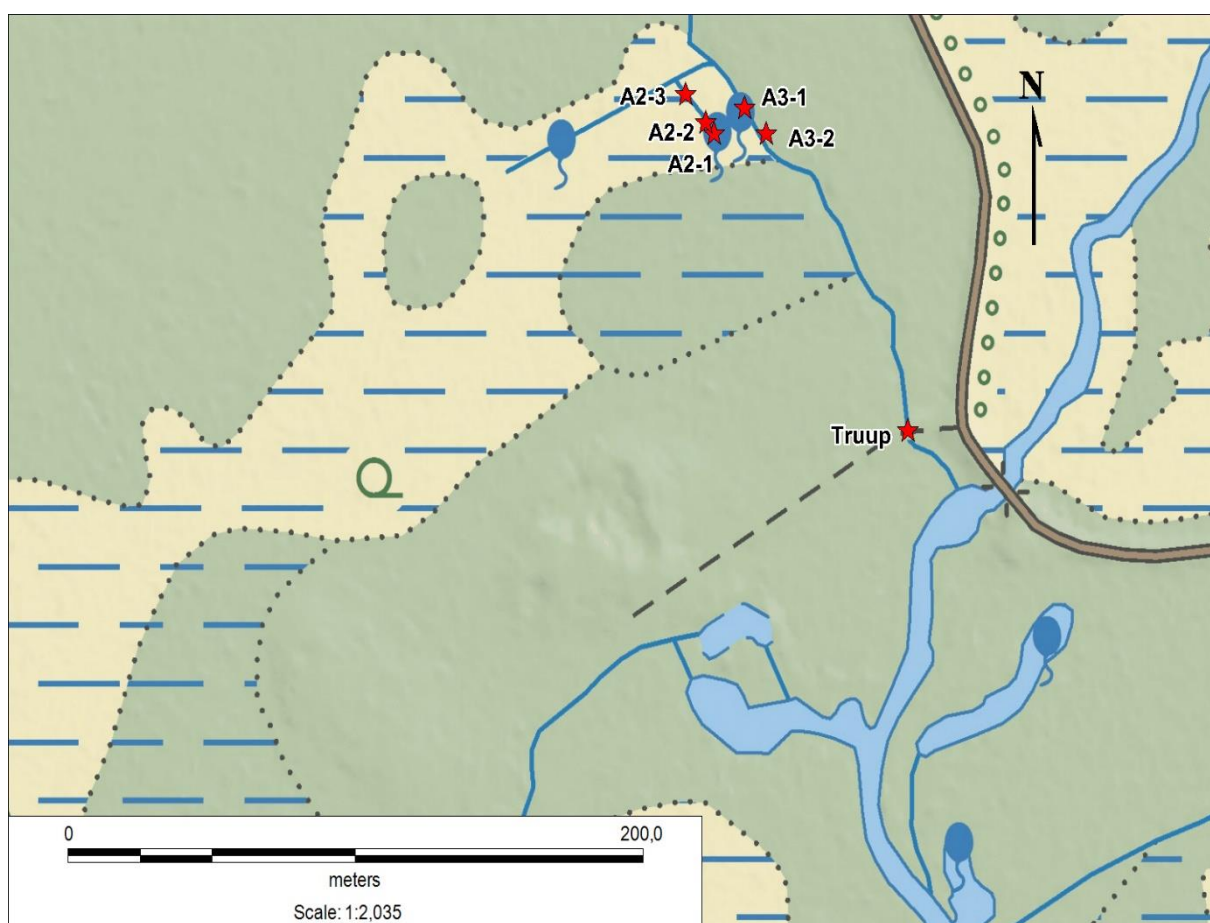
Vormsi seirepiirkond asub enamuses osas allikatest toituva Prästvike järve kallastel. Allikad avanevad maapinnal järve kallastel ning osad väljavoolukohad esinevad järve sees. Suurim nendest on Suurallikas ning kõige tähelepanuväärsem on Lubjakünga allikas, kus allika ümber on moodustunud umbes 1 meetri kõrgune allikalubjast koosnev küngas (Kohv ja Jõelett, 2014). Lubjakünga allikast proove pole võetud ning vajalikke mõõtmisi pole teostatud, sest allika väljavool on väga väike ning veeproovi võtmine pole olnud võimalik. Vormsil asub samuti kolm seirepunkti: P1 (allika „keemise“ kohal) ja P2 (ca 5 m kaugusel „keemisest“) Vormsi Suurallika juures, ning Ravi 1 (allika „keemise“ kohal), kus põhjavesi väljub Prästvike järve selle põhjakaldal asuvast Ravi allikast (Joonis 5). Ravi allikast on võetud üks proov, sest allikas asub järves ning allikavee edasist voolu on raske määrata.



Joonis 5: Prästvike järve lähedal asuv Vormsi projektiala koos seirepunktidega. Märgitud on ka lubjakünga allikas, sealt veeproove pole võetud. Taustaks maa-ameti WMS-teenuse põhikaart.

2.1.3 Kiigumõisa seirepiirkond

Kiigumõisa allikate puhul on tegemist tüüpiliste Pandivere infiltratsioonialal asuvate põhjavee väljavoolualadega. Põhjavesi liigub seal mööda aluspõhja lubjakivi lõhesid ning jõuab tõusuallikatena maapinnale (Kohv ja Jõelett, 2014). Kiigumõisa seirealal olevad punktid on jaotatud kahe erineva lähestikku asuva allika (A2 ja A3) vahel: A2-1 („keemise“ kohal), A2-2 (allikalehtri serv), A2-3 (ca 5 m kaugusel lehtri servast), A3-1 („keemise“ kohal) ja A3-2 (ca 5 m kaugusel „keemisest“). Seirepunkt Truup asub Jägala jõkke välja voolava drenaažisüsteemi truubi lähedal (Joonis 6).



Joonis 6: Kiigumõisa uuringuala Lääne-Virumaal. Välja on toodud veeproovide seirepunktid. Samadest punktidest on võetud ka aprillis setteproov. Taustaks maa-ameti WMS-teenuse põhikaart.

2.2 Metoodika

Seirepunktides on kohapealsete mõõtmistega määratud punktides oleva vee pH ning elektijuhtivus, kasutades portatiivseid pH- ning elektrijuhtivusmeetrit METTLER TOLEDO SevenGo proTM. Sama aparatuuri kasutamisega on määratud ka vee temperatuur. Samuti on kohapeal läbi viidud veeproovide tiitrimine vee HCO_3^- ionkontsentratsiooni määramiseks, kasutades välitiitrimiskomplekti Hach Digital Titrator (Model 16900). Tiitrimisel on kasutatud digitaalset büretti, mis väikeste annustena lisab hapet vette. Leelisuse määramiseks on kasutatud väävelhapet kontsentratsiooniga 1,6 eq/l ning indikaatorina rohelist-metüülpunast – indikaatorit. Tiitritud on metüülpunase pöördepunktini, pH väärtusega 4,5. Antud pH väärtuse juures muutub indikaatoriga roheliseks värvunud vesi heleroosaks. Saadud tulemus korrutatakse läbi firma Hatch poolt välja arvatud kordajaga, mis sõltub põhjavee CaCO_3 sisalduse vahemikust. Veeproovidest HCO_3^- ionkontsentratsiooni määramine tuleb teostada kohe peale proovivõttu, sest vee temperatuuri tõustes väheneb CO_2 lahustuvus vees ning sellega kaasneb ka HCO_3^- ionkontsentratsiooni muutumine.

Laboratoorseteks mõõtmisteks on seirepunktides võetud veeproovid tavalistesse 0,5 l suurustesse plastikpudelitesse, mida on eelnevalt deioniseeritud veega pestud. Pudelid veeproovidega täideti kuni servani kohapeal ja suleti õhukindlalt. Edasiselt hoiti proove madalal temperatuuril, et takistada CO_2 eraldumist veest. Laboris on veeproovidele tehtud kontrollitiitrimine, kasutades automaatset titratsiooniseadeldist Titroline 6000. Lisaks on laboris mõõdetud veeproovide anioonide ning katioonide sisaldused, kasutades ionkromatograafi Dionex ICS-1000. Katioonide mõõtmiseks on põhjaveele tehtud 10-kordne lahjendus.

Saadud mõõtetulemused on kasutatud kaltsiidi küllastusindeksi modelleerimiseks. Modelleerimisel on kasutatud vabavaralist tarkvara PHREEQc versiooni 3.1.5 (USGS, 2014). Proovide mõõtmiste käigus saadud vee pH, temperatuuri, HCO_3^- sisalduse ning anioonide ja katioonide kontsentratsioonide modelleerimise käigus on saadud CaCO_3 küllastusindeksid.

Igast seirepunktist on aprillis 2015 võetud ka setteproov, et analüüsida settes oleva CaCO_3 sisaldust. Setteproovid on seirepunktides kohapeal homogeniseeritud ning pandud

proovitopsidesse. Karbonaadi sisalduse määramiseks on teatav kogus igast setteproovist asetatud portselankausikestesse ning erinevate temperatuuride juures ahjus kuumutatud. Esimese etapina on proove 105 °C juures kuivatatud. Järgmiseks on proove 550 °C juures kuumutatud, et vabaneda settes olevast orgaanilisest ainest. Viimase etapina on temperatuur tõstetud 950 °C juurde, mille juures settes olev CaCO_3 laguneb ja eraldub süsihappegaas ning alles jääb CaO . Peale iga kuumutamisetappi on proovid koos portselankaussidega kaalutud. Kuumutuskadu on saadud 550°C ja 950°C juures kuumutatud setteproovide masside vahest. Saadud vahe näitab vaid proovist lendunud süsihappegaasi sisaldust. CaCO_3 protsendilise sisalduse saamiseks on kuumutuskadu läbi jagatud sette kuivkaaluga ning korrutatud teguriga 2,274, mis on saadud, jagades CaCO_3 molaarmassi CO_2 omaga (Heiri et al. 2001).

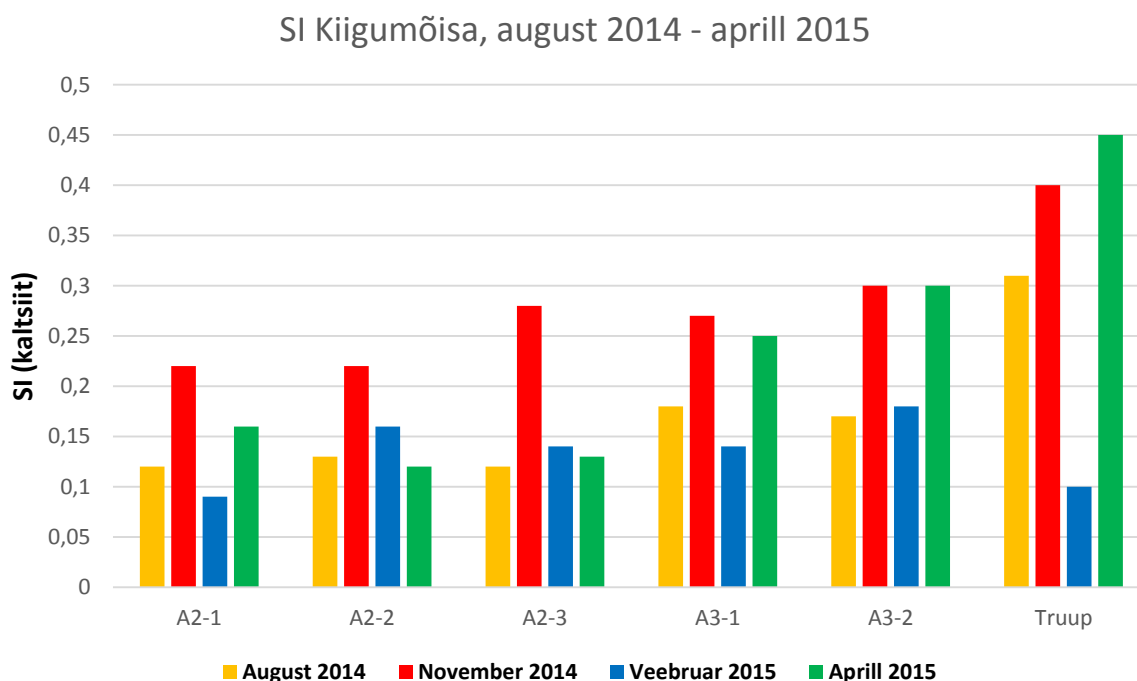
3. Tulemused ja arutelu

Kaltsiumkarbonaadi küllastusindeksi tulemused seirepiirkondades aastaegade lõikes (august-suvi, november-sügis, veebruar-talv, aprill-kevad) on toodud joonistel 7-9. Vertikaalteljel on karbonaadi küllastusindeks (SI) ning horisontaalteljel iga seirepunkt eraldi. Erinevate värvidega on tähistatud veeproovide võtmise aeg.

Küllastusindeksi kõige väiksem väärtus kogu seireperioodi jooksul on -0,73 (proov võetud Viidumäel punktist V2-1 augustis) ning kõige suurem 0,58 (proovid võetud samuti Viidumäel punktides V1-1 novembris ja V1-2 augustis). Kogu seireperioodi jooksul on põhjavesi seirepunktides olnud karbonaadi suhtes alaküllastunud kolmel korral. Selgelt tuleb esile põhjavee alaküllastumus Vormsil olevas Suurallikas (P1 ja P2) veebruaris. Samuti võib välja tuua küllastusindeksi negatiivse anomaalia punktis V2-1 augustis.

Roosna-Allikul (Joonis 7) asuvate Kiigumõisa allikate seirepunktide küllastusindeksi väärtused on teiste seirealade fooni taustal kõige stabiilsemad. Kogu seireperioodi jooksul on seirepunktide põhjavesi kaltsiidi suhtes üleküllastunud. Kõige suurem kaltsiidi küllastusindeksi kõikumine aastaegade jooksul on toimunud seirepunktis Truup. Kõige väiksem modelleeritud põhjavee üleküllastus Kiigumõisas on 0,09 (punktis A2-1, veebruaris) ning suurim 0,45 (punktis Truup, aprillis). Kiigumõisa seirealal seireperioodi jooksul mõõdetud Ca^{2+} kontsentratsioonid jäävad vahemikku 75 – 122 mg/l ning HCO_3^- puhul 307 – 346 mg/l. Maa seest väljuva põhjavee temperatuur on vahemikus 5,4 – 8,9°C. Veekeemia andmete põhjal (lisa 2-5) võib välja tuua ka nitraatiooni (NO_3^-) suurema kontsentratsiooni põhjavees, kui seda on Vormsil (0 – 16,17 mg/l) või Saaremaal (0,01 – 24,39 mg/l). Nitraatiooni kontsentratsioon Kiigumõisas jääb vahemikku 19 – 27 mg/l. Kiigumõisa allikate A2, A3 üsna vähe varieeruvad Ca^{2+} ja HCO_3^- kontsentratsioonid ning sellest tulenevalt ka küllastusindeksi väike kõikumine viitavad, et üksteisele lähedal asuvate allikate vee toitumisala ning kivimid, mida vesi läbib, on sarnased. Jägala jõkke suubuval kuivenduskraavil asuval seirepunktis Truup on üldiselt kõrgemad küllastusindeksi väärtused kui teistel Kiigumõisa seirepiirkonna allikatel. Kõrgemad küllastusindeksi väärtused võivad tuleneda vee viibeaja vähenemisest, mis on mõjutatud jõkke suubuva veevoolu kiirenemisest. Kuna kuivenduskraav on kaevatud rähkse saviliivmoreeni sisse (Kohv ja Jõelett, 2014), on võimalik, et jõkke voolav vesi jõuab enne seirepunkti jõudmist lahustada ka moreenis olevaid

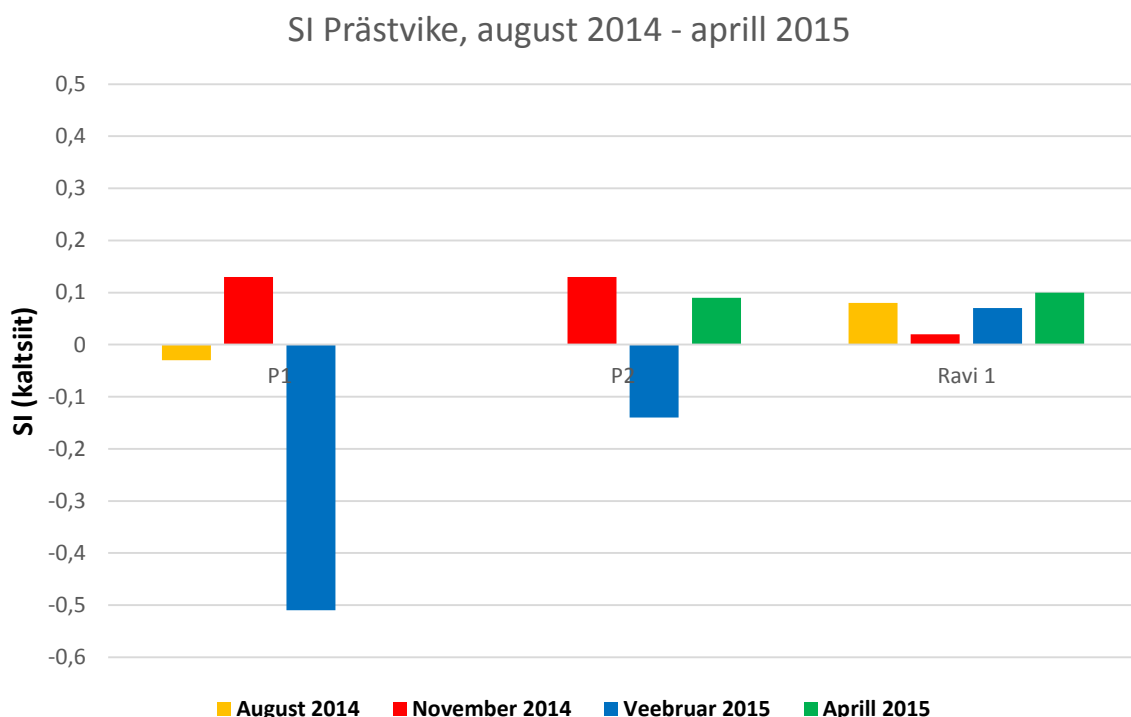
karbonaate ning selle kaudu Ca^{2+} ja HCO_3^- kontsentratsiooni vees suurendada. Nitraatiooni suuremad väärtused Kiigumõisas võivad tuleneda suurest põllumajanduslikust aktiivsusest Pandivere kõrgustiku ümber ning asukoha paiknemisest Pandivere nitraaditundlikul alal, kus aluspõhja kivimid asuvad maapinna ligidal.



Joonis 7: Allikavee küllastusindeksid erinevatel kuudel Kiigumõisa seirealal Roosna-Allikul. Mõõtepunktide tähistuste selgitused on toodud peatükis 2.1.3.

Vormsil (Joonis 8) Prästike järve kallastel asuva Suurallika seirepunktide (P1 ja P2) kaltsiidi küllastusindeksi väärtused on aastaaegade lõikes väga varieeruvad. Kõige suuremat põhjavee alaküllastumust kaltsiidi suhtes (-0,51) on täheldatud punktis P1 veebruaris. Kõige suurem vee üleküllastumus kaltsiidi suhtes (0,13) on Vormsi uuringualal olnud novembris ning seda nii punktis P1 kui P2. Prästvike seirealal on kogu proovivõtu perioodi jooksul ainsana saadud modelleerides kaltsiidi küllastusindeksi väärtuseks 0 (punktis P1 aprillis, vt Lisa 5), mis tähendab, et põhjavesi oli kaltsiidi suhtes tasakaalus. Suurallikast umbes 500 m eemal asuvas Raviallikas on kaltsiidi küllastusindeksi kõikumine võrreldes kõigi teiste seirepunktidega väiksem. Kogu seireperioodi jooksul on Raviallikast väljuv põhjavesi olnud kaltsiidi suhtes üleküllastunud. Prästvike seirepunktide Ca^{2+} väärtused kõiguvad 63 – 129 mg/l vahel ning HCO_3^- kontsentratsioonid vahemikus 115 – 369 mg/l. Temperatuur seireperioodi jooksul kõigub vahemikus 2 – 8,4°C. Veekeemia andmete põhjal (Lisa 2 – Lisa 5) võib eraldi välja tuua kõrgeenenud sulfaatiooni (SO_4^{2-}) sisalduse Prästvike seireala põhjavetes, võrreldes

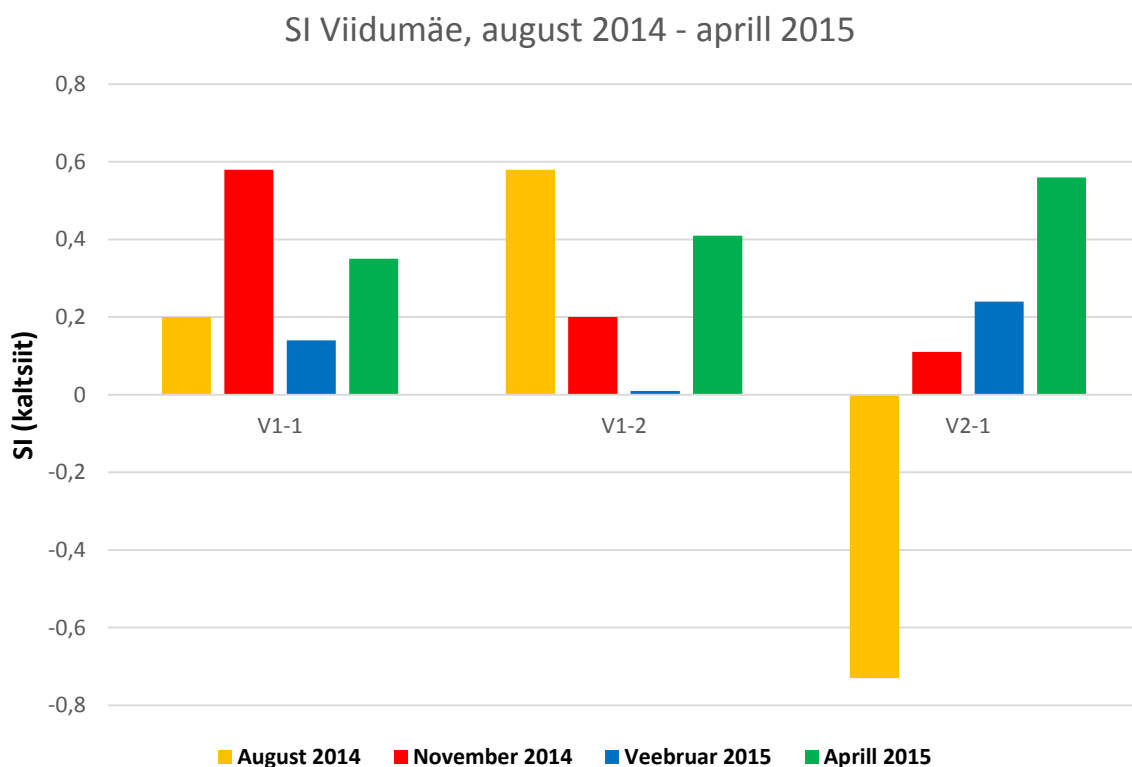
Kiigumõisa ning Viidumäe omadega. Sulfaatiooni sisaldus kogu seireperioodi ulatuses kõigub vahemikus 42 – 75 mg/l. Vormsi Suurallika ning Raviallika vee suur sulfaatiooni sisaldus võib tuleneda asjaolust, et põhjavesi läbib püriidirikkaid karbonaatkivimeid Eesti aluspõhjas. Vormsil olevat põhjavett võivad mõjutada maapinnale kõige lähemal asuvad Pirgu ning Vormsi lade. Vormsi lademe alumisel piiril Loode-Eestis on tugev sügavate soppidega püriidistunud katkestuspind. Samuti on püriidistunud sopiline katkestuspind Pirgu lademe alumiseks piiriks, mis lasub Vormsi lademe peal (Rõõmusoks, 1983). Merevee mõju sulfaatiooni kontsentratsioonile võib välistada, sest veeproovide Na^+ ning Cl^- kontsentratsioonid vees on väikesed (Lisa 2 – Lisa 5). Suurallikas (punktid P1 ja P2) olev negatiivne küllastusindeks veebruaris tuleneb vee tavalisest väiksemast Ca^{2+} ning HCO_3^- ionide kontsentratsioonist vees (Lisa 4). Lisaks eelnevalt mainitud ionide kontsentratsioonide muutumisele on märgata kõrgeenenud NO_3^- sisaldust, mis võib viidata inimtegevusele, eelkõige allika läheduses toimuvale põllumajandusele. Antud hetkel oli Suurallikast väljuv vesi omandanud ka ebatavaliselt kollaka värvuse, mis samuti võib viidata kõrvalise reostuse esinemisele põhjavees.



Joonis 8: Allikavee küllastusindeksid erinevatel kuudel Prästvike seirealal Vormsil. Mõõtepunktide tähistuste selgitused on toodud peatükis 2.1.2.

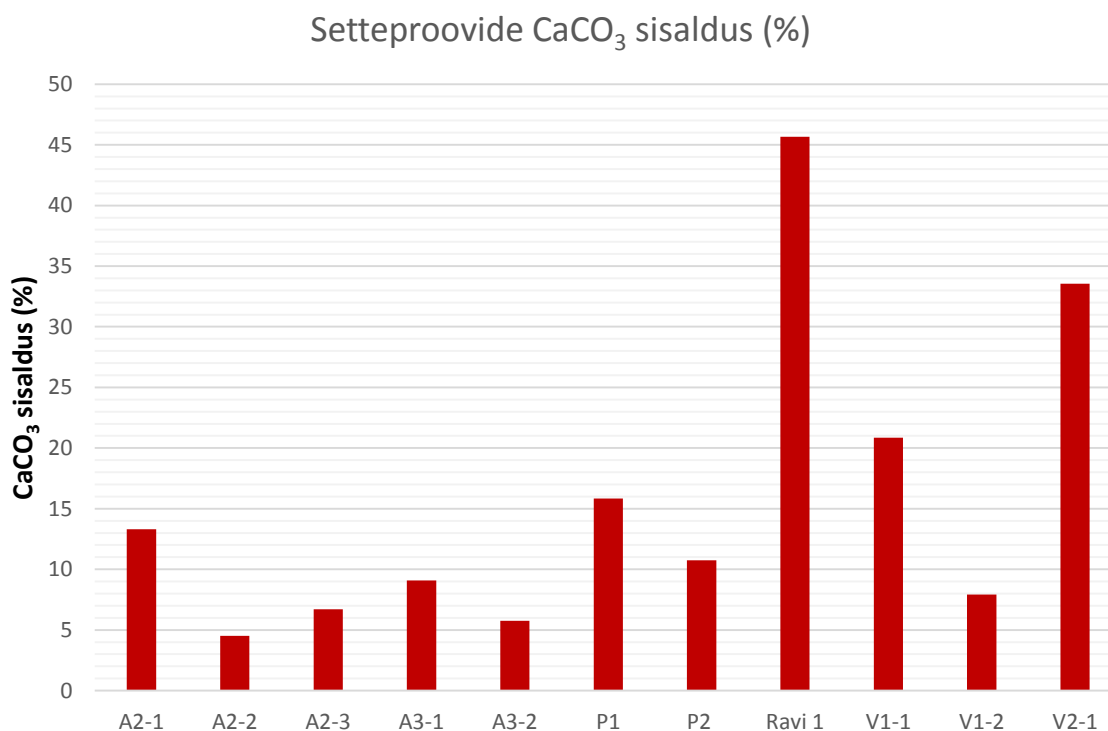
Saaremaal (Joonis 9) Viidumäe seirealal on vee küllastusindeks olnud seireperioodi jooksul positiivne, välja arvatud punkti V2-1 augustkuu proovist modelleeritud negatiivne anomaalia.

Kõige suurem üleküllastus (0,58) on modelleeritud punktides V1-1 (novembris) ja V1-2 (augustis). Kõige suurem alaküllastumus (-0,73) on saadud punktis V2-1 augustis. Viidumäe seireala punktides on näha küllastusindeksi suurt sesoonset kõikumist. Kõige suurem kõikumine toimub seireala lõunapoolses osas asuvas punktis V2-1, kus kaltsiidi küllastusindeks tõuseb -0,73-st kuni 0,56-ni. Samas punktis tuleb selgelt esile ka küllastusindeksi kasvamise trend augustist aprillini. Kuna allika väljavool punktis on kogu mõõteperioodi jooksul olnud väga nõrk ning sellest tulenevalt põhjavee kättesaamine raskendatud, on igal korral veeproovi sattunud mingi hulk orgaanikat. Seireala põhjapoolses osas Nakimetsa allikate juures asuvate seirepunktide V1-1 ja V1-2 põhjavesi on kogu seireperioodi jooksul olnud kaltsiidi suhtes üleküllastunud. Kõige väiksem üleküllastus kaltsiidi suhtes (0,01) on mõõdetud veebruaris Nakimetsas 5 m kauguselt allika väljavoolust. Seireperioodi jooksul kõigub Ca^{2+} iooni kontsentratsioon vahemikus 84 – 102 mg/l ja HCO_3^- 175 – 280 mg/l piires, mis on võrreldes Vormsi ning Roosna-Allikuga väiksemad. Väljuva põhjavee temperatuur jääb vahemikku 4,8 – 11,3 °C. Viidumäel asuvas punktis V2-1 augustis saadud negatiivne anomaalia võib viidata mõõtmisveale.



Joonis 9: Allikavee küllastusindeksid erinevatel kuudel Viidumäe seirealal Saaremaal. Mõõtepunktide tähistuste selgitused on toodud peatükis 2.1.1.

Joonisel 10 on kajastatud aprilli välitööde käigus veeproovidele lisaks võetud setteproovides oleva kaltsiumkarbonaadi (CaCO_3) protsentuaalne sisaldus. Kõigis setteproovides oli kaltsiumkarbonaat esindatud, isegi kui esmasel visuaalsel hinnangul osades proovides seda ei nähtud. Seirepunktis Truup setteproovi ei võetud, sest setted koosnesid seal lubjakivi veeristest. Kõige suurem karbonaadi sisaldus (45,65%) on proovis, mis on võetud seirepunktist Ravi 1. Kõige väiksem protsentuaalne karbonaadi sisaldus (4,52%) on punktist A2-2 võetud proovis. Antud bakalaureusetöö raames ei eristatud allikalupja ning lubjakivi setetes. Sellest tulenevalt ei saa kindlalt väita, et setetes olev kaltsiumkarbonaadi sisaldus tuleneb vaid allikalubjast. Kuid siiski võib andmetes täheldada karbonaadi sisalduse vähenemise trendi allika maapinnale väljumise kohast kaugenemisel, mis viitab karbonaadi settimisele allikaveest. Trendi jälgivad kõik allikad, välja arvatud allikas 2 Kiigumõisas, kus 5 m kaugusel asuva punkti A2-3 setteproovi karbonaadi sisaldus on suurem kui ca 1 m kaugusel allikalehtri serval positioneeruva punkti A2-2 oma. Eelnevalt mainitud trend tähendab, et suurem osa kaltsiumkarbonaati settib välja väga väiksel alal vahetult allika maapinnale väljumise läheduses.



Joonis 10: Seirepunktidest aprillis võetud setteproovide kaltsiidi (CaCO_3) sisaldus protsentides. Mõõtepunktide tähistuste selgitused on toodud peatükkides 2.1.1 – 2.1.3.

Kiigumõisas jääb settes oleva karbonaadi sisaldus vahemikku 4 – 14%. Kõige suurem sisaldus (13,31%) on allika A2 „keemise“ kohalt võetud proovis A2-1. Kõige väiksem karbonaadi sisaldus (4,52%) on allikalehtri servalt võetud proovis A2-2. Jooniselt 10 on näha, et allika 2 lehtris otseselt „keemise“ kohalt võetud põhjasettes on rohkem karbonaati kui seda ca 5 m kaugusel asuvas allika 3 omas. Samas aga ei saa kindlalt väita, et allikas 2 settib rohkem allikalubja kui allikas 3, sest mõlemal juhul paljanduvad allikate väljumiskohtades ka aluskorra lubjakivid, mille murenemisprodukte võib samuti setetes leida.

Kõige märkimisväärsel hulgal on karbonaati Vormsil asuvas punktis Ravi 1, kus settes leiduva CaCO_3 hulk küünib 45,65 %-ni. Üldiselt jääb settes oleva karbonaadi hulk 10 – 46% vahele. Kõige väiksem protsentuaalne sisaldus (10,75%) on proovis P2. Ravi allika settes oleva karbonaadi suur hulk võib tuleneda sellest, et allika väljavool asub lagedal alal ning on avatud päikesevalgusele. Maa seest väljunud põhjavee temperatuuri tõustes intensiivistub allikalubja settimine veest. See tähendab, et reaktsiooni tasakaal (valem 7) nihkub lähteainete suunas. Indikatsiooniks on ka Ravi allika väljumiskoha (Ravi 1) konstantselt madalad olevad SI väärtused seireperioodi jooksul (Joonis 8), mis võiks tähendada, et vees olev kaltsiumkarbonaat settib üsna kiirelt sama koha peal välja ning kaugemale jõudev vesi on juba kaltsiidi suhtes tasakaalus.

Viidumäel jääb karbonaadi protsentuaalne hulk settes vahemikku 7 – 34%. Kõige suurem karbonaadi sisaldus Viidumäel on 33,56%, mis on punktis V2-1. Kõige väiksem sisaldus (7,92%) on Nakimetsas asuvas punktist V1-2 võetud setteproovis. Nakimetsa seirepunkti V1 setteproovides oleva karbonaadi vähenemine allika väljumiskohast äravoolu suunas indikeerib, et kaltsiumkarbonaat settib välja vahetult väljumiskoha juures väga väikesel alal. Kuigi ei saa välistada võimalust, et osa karbonaadist antud alal on sissekantud mujalt, on autori enda visuaalsel hinnangul just Viidumõisa seirealal näha allikalubja kõige laialdasemat levikut, mis tähendab, et antud seirepiirkonnas on kaltsiumkarbonaadi väljasettimine olnud aegade jooksul kõige intensiivsem.

Vormsil Ravi allikas ning Viidumäel punktis V1-2 mõõteperioodil saadud anomaalseid negatiivseid küllastusindekseid pole antud töö raames tehtud mõõtmistega võimalik seletada. Võimalikuks põhjuseks võivad olla mõõteriistade ebatäpsusest tingitud mõõtevead. Kõigi seirepunktide üleküllastusindeksid on tegelikkuses siiski väga väikesed, jäädes alla ühe, mis tähendab, et vesi on proovide võtmise hetkel kaltsiidi suhtes pigem tasakaalus ning

märkimisväärsed väljasettimist ei toimu. Modelleeritud küllastusastmed näitavad vaid faasi potentsiaali väljasetamiseks, kuid väljasettimine võib olla mõjutatud ka teistest faktoritest. Väljasetamiseks on vajalik teatud aktivatsioonienergia. Näiteks võib isegi nukleatsioonitsentrite puudumine väikese küllastusindeksi puhul olla piisav, et väljasetamise aktivatsioonienergia ei ületata ning väljasettimist ei toimu (Faure, 1998 ja Bethke, 2008). Kuid allikate väljumiskohtade setetes visuaalselt nähtav ja setteproovides olev allikalubi indikeerib siiski seda, et mingitel ajahetkedel on kaltsiumkarbonaati põhjaveest välja settinud. Samuti tuleks täpsemate küllastusindeksite saamiseks muuta proovivõtu meetodikat ning uurida lisaks kaltsiidi väljasetamise võimalikkusele ka teiste võimalike faaside SI väärtusi.

Millal täpselt allikalubi põhjaveest välja settib, on väga raske määrata, sest see sõltub ala kliimast sõltuvast õhutemperatuurist, sademete/lumevee infiltratsioonist ja selle kontaktist aluspõhja karbonaatsete kivimitega, ning rõhust (Pentecost, 2005). Parema ülevaate saamiseks CaCO_3 küllastusindeksitest allikatest väljuvas põhjavees, tuleks veeproove võtta palju tihedamalt, mis antud kolme seireala vahekauguste tõttu on komplitseeritud. Seiratavatel aladel allikalubja settimise intensiivsuse tõstmiseks on raske lahendusi välja pakkuda. Eelkõige oleneb see kliimast, mis määrab alade temperatuuri ja sademed, mis omakorda mõjutavad põhjavees oleva CO_2 sisaldust ning aluspõhjas olevate karbonaatkivimite keemilise murenemise intensiivsust.

Üheks võimaluseks on pikendada antud alal oleva põhjavee viibeaega, mis saavutatakse igasuguste kuivenduskraavide sulgemise ning alade üleujutamisega. Teiseks võimaluseks on otsese päikesevalguse hulga suurendamine taimestiku eemaldamisega antud aladelt, kuid see tooks kaasa palju teisi negatiivseid efekte (Pentecost, 2005). Otsene päikesevalgus tõstab kiirelt allikavee temperatuuri, soodustades allikalubja väljasettimist.

Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida ning hinnata kaltsiidi väljasettimise potentsiaali allikaveest kolmel Natura 2000 võrgustikku kuuluval alal ning pakkuda välja võimalusi kaltsiumkarbonaadi väljasettimise suurendamiseks. Kaltsiidi väljasettimise potentsiaali hindamiseks on igal uuringualal määratud CaCO_3 küllastusindeks (SI) allikavetes. Antud töö käigus võeti proove Roosna-Allikul kuivendatud sool asuvatest Kiigumõisa allikatest, Vormsil Prästvike järve läheduses asuvatest allikatest ning Saaremaal Viidumäe looduskaitsealal paiknevatest põhjavee väljavoolukohtadest. Vee proove on võetud igal aastaajal. Lisaks veeproovidele on igast uuritavast punktist võetud aprillis 2015 ka setteproov, et hinnata allikate settes oleva kaltsiumkarbonaadi sisaldust.

Uurimuse peamised tulemused on:

- a) Kaltsiidi küllastusindeksite väärtused on väga väiksed, mille tulemusena võib väita, et uuritud veed on antud faasi suhtes pigem tasakaalus.
- b) Väikeste kaltsiidi küllastusindeksite juures on kaltsiumkarbonaadi väljasettimise intensiivsus antud seirealadel ebapiisav väljasettiva karbonaadi määramiseks.
- c) Allikalubja settimine on mõjutatud eelkõige ala looduslikest ning mikrokliimaatilistest tingimustest.
- d) Allikalubjasoodes karbonaadi väljasettimise soodustamiseks on vajalik soode algse veerežiimi taastamine ja/või allikavee viibeaega pikendamine antud aladel, blokeerides vee väljavoolu, ning päikesevalguse juurdepääsu suurendamine allikatele.
- e) Antud allikate setted sisaldavad karbonaati ning karbonaadi sisaldused vähenevad allika lehtrist/väljumiskohast kaugenedes.
- f) Allikatest kaltsiumkarbonaadi väljasettimise potentsiaali hindamiseks on vajalik teostada täiendavaid analüüse.

Tänuavaldused

Tahaksin tänada Päärn Paistet, kes õpetas mind laboris vajaminevaid masinaid käsitsema ning andis nõuandeid analüüside täpsuse tagamiseks. Suured tänud ka Kristjan Roonile, kes koos minuga välitöödel käis ning andmeid koguda aitas. Samuti tahaks tänada ka oma ema Merle Paati vaimse toetuse ning bakalaureusetöö keelelise toimetuse eest. Samuti tahaks ära mainida ka Viidumäe looduskeskuse pererahvast ning Vormsil elavat perekond Puurmanni, kes välitööde ajal öömaja pakkusid.

Investigation of calcite (CaCO_3) precipitation potential in springs of Estonian wetlands.

Raul Paat

Summary

The purpose of the given bachelor thesis was to investigate and evaluate the precipitation potential of calcite in spring waters and also to propose some actions that could increase the precipitation rates in three sites that belong to Natura 2000 network. For the precipitation potential evaluation the saturation index (SI) of spring water has been measured in every monitoring site. The monitoring sites are the springs of Kiigumõisa in Roosna-Alliku, the springs located near Lake Prästvike on Vormsi Island, and the springs located on Viidumäe Nature Reserve in Saaremaa. The monitoring sites are divided into different monitoring points located on the springs. The water samples from the monitoring points have been taken seasonally. In addition to the water samples a sediment sample has been taken from every monitoring point in April 2015 to assess the CaCO_3 content in the bottom sediments of the springs.

The main results of the thesis are:

- a) The saturation indexes of calcite are very small, which means that the monitored waters are rather in equilibrium with the given phase.
- b) At such low values of the saturation indexes the intensity of the precipitation of calcite is insufficient to assess the amount of potential precipitation from the springs.
- c) The precipitation of calcite is mostly affected by the natural and microclimatic conditions of the monitoring sites.
- d) To aid the precipitation of calcium carbonate at the monitoring sites, it is necessary to restore the initial water regime and/or to prolong the retention time of water by blocking the drainage of water at the given sites, and to increase the amount of direct sunlight to spring water.
- e) The monitored springs contain carbonates and the amount of carbonates in the sediments decreases further on from the seepage of the springs.
- f) To get a better assessment of the calcium carbonate precipitation potential it is necessary to make additional measurements.

Kasutatud kirjandus

Kirjandusviited:

Appelo, C.A.J., Postma, D. 1999. Geochemistry, groundwater and pollution. Rotterdam, A.A.Balkema publishers, 86-138.

Bethke, C.M. 2008. Geochemical and biogeochemical reaction modeling. New York, Cambridge University Press, 543 pp.

Bobbink, R., Beltman, B., Verhoeven, J.T.A., Whigham, D.F. 2006. Wetlands: Functioning, Biodiversity Conservation, and Restoration. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 251-253.

Faure, G. 1998. Principles and applications of geochemistry. New Jersey, Prentice-Hall, 600 pp.

Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. Journal of Paleolimnology 25 (2001), 101–110.

Kløve, B., Ala-aho, P., Bertrand, G., Boukalova, Z., Ertu, A., Goldscheider, N., Ilmonen, J., Karakaya, N., Kupfersberger, H., Kvoerner, J., Lundberg, A., Mileusnic', M., Moszczynska, A., Muotka, T., Preda, E., Rossi, P., Siergieiev, D., Šimek, J., Wachniew, P., Angheluta, V., Widerlund, A. 2011. Groundwater dependent ecosystems. Part I: Hydroecological status and trends. Environmental science & policy 14 (2011), 770-781.

Kohv, M., Jõelet, A. 2014. Allikate hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Loodushoiu Keskuse „Springday“ projekti vahearuanne. Tartu Ülikooli geoloogia instituut, 21 lk.

Krauskopf, Konrad.B. 1967. Introduction to geochemistry. USA, McGraw-Hill book company, 721 pp.

Langmuir, D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. New Jersey, Prentice-Hall, 149-229.

Paal, J., Leibak, E. 2011. Soode looduskaitseline inverteerimine. Tartu, Eestimaa Looduse Fond, 76-78.

Pentecost, A. 2005. Travertine. Netherlands, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2-16.

Raukas, A. Eesti loodus. 1995. Tallinn, Valgus ja Eesti Entsüklopeediakirjastus, 302-311.

Rõõmusoks, A. 1983. Eesti aluspõhja geoloogia. Tallinn, kirjastus Valgus, 224 lk.

Truus, L., Ilomets, M. 2012. Saladuslikud lubja-allikasood pakuvad peamurdmist tänini. – *Eesti Loodus*, 2005 (05), 16-20.

Interneti allikad:

Sceptical Science: http://www.skepticalscience.com/Mackie_OA_not_OK_post_8.html

Wikimedia Commons:

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Yellowstone_p1100309_rotated.jpg

Lisad

Lisa 1. Termaalne allikalubi



Pilt 1: Mammoth Hot Spring, Yellowstone National park, USA (Wikimedia commons).

Lisa 2. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 25.-26.08.2014.

Seireala	Kiigumõisa (Roosna-Alliku)						Prästvike (Vormsi)		Viidumäe (Saaremaa)		
Seirepunkt	A2-1	A2-2	A2-3	A3-1	A3-2	Truup	P1	Ravi 1	V1-1	V1-2	V2-1
	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 3	Allikas 3	Väljavool Jägala jökke	Suurallikas	Ravi allikas	Põhja pool	Põhja pool	Lõuna pool
Leelisus (mg- CaCO ₃ /l)	252	265	253	259	266	277	277	251	226	226	198
pH	7,307	7,306	7,3	7,355	7,333	7,437	7,067	7,236	7,37	7,75	6,5
F ⁻ (mg/l)	0,0662	0,0664	0,0679	0,0677	0,0679	0,0678	0,3995	0,5288	0,0899	0,0773	0,0634
Cl ⁻ (mg/l)	7,7317	7,7436	7,4562	7,6684	7,6655	7,6542	7,5831	9,5794	6,0126	6,5918	6,3936
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	14,0393	14,0057	13,9007	14,0719	13,8381	14,177	49,9403	45,1933	2,4772	2,4572	2,6514
Li ⁺ (mg/l)	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,003	0,0003	0,0004	0	0,0001
Na ⁺ (mg/l)	4,322	3,612	3,928	7,933	5,134	4,636	5,217	6,4	7,407	5,645	5,305
K ⁺ (mg/l)	1,53	1,374	1,52	3,487	2,768	2,025	2,731	3,433	2,465	0,943	1,135
Mg ²⁺ (mg/l)	18,34	18,454	18,658	18,318	18,554	18,875	0	13,029	0	0	0
Ca ²⁺ (mg/l)	99,711	99,565	101,006	99,603	99,908	101,69	110,722	105,814	101,821	100,256	89,295
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	307,44	323,3	308,66	315,98	324,52	337,94	337,94	306,22	275,72	275,72	241,56
Temp (°C)	6,8	6,8	6,9	7,5	7,4	8,1	7,4	7,7	8,4	9,6	11,3
Elektrijuhtivus (µS/cm)	576	573	565	563	565	569	603	533	442	433	395
SI	0,12	0,13	0,12	0,18	0,17	0,31	0,08	0,2	0,58	-0,73	0,08
NO ₃ ⁻ (mg/l)	19,9957	25,1499	24,0743	24,8577	25,1646	23,5777	0,1467	0	0,351	24,3933	0,0076
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,097	0,076	0,062	0,6	0,325	1,011	1,588	0,548	0,394	1,953	0,392

Lisa 3. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 8.-9.11.2014.

Seireala	Kiigumõisa (Roosna-Alliku)						Prästvike (Vormsi)			Viidumäe (Saaremaa)		
Seirepunkt	A2-1	A2-2	A2-3	A3-1	A3-2	Truup	P1	P2	Ravi 1	V1-1	V1-2	V2-1
	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 3	Allikas 3	Väljavool Jägala jõkke	Suurallikas	Suurallikas	Ravi allikas	Põhja pool	Põhja pool	Lõuna pool
Leelisus (mg- CaCO ₃ /l)	260	270	279	272	270	271	284	285	255	221	229	208
pH	7,378	7,384	7,422	7,428	7,464	7,555	7,176	7,176	7,158	7,844	7,456	7,412
F ⁻ (mg/l)	0,0593	0,0569	0,06	0,0616	0,0495	0,0658	0,5667	0,5522	0,5654	0,327	0,0849	0,2935
Cl ⁻ (mg/l)	7,8092	7,7493	8,2155	7,8185	8,4254	7,6427	6,7035	6,9266	8,1832	5,9744	6,7308	18,0834
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	14,9256	15,171	15,2593	15,3616	15,4008	15,5178	71,1036	73,0717	42,5334	2,449	3,6877	4,6409
Li ⁺ (mg/l)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003	0,0003	0	0,0001	0
Na ⁺ (mg/l)	3,254	3,177	3,375	3,267	3,27	3,317	5,089	4,928	5,99	4,728	5,053	4,04
K ⁺ (mg/l)	1,766	1,734	1,765	1,786	1,828	1,791	3,251	3,052	3,869	0,684	1,898	11,878
Mg ²⁺ (mg/l)	20,251	19,888	19,993	19,963	19,879	20,008	14,675	14,621	14,403	9,532	10,686	7,189
Ca ²⁺ (mg/l)	103,753	101,995	102,495	102,352	102,079	103,025	128,295	127,422	107,862	89,397	85,72	80,974
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	317,2	329,4	340,38	331,84	329,4	330,62	346,48	347,7	311,1	269,62	279,38	253,76
Temp (°C)	7,2	6,4	6,7	6,7	6,6	6,5	7,1	7,7	8,2	7,2	7,9	8,3
Elektrijuhtivus (µS/cm)	596	602	600	598	603	596	661	660	573	448	447	400
SI	0,22	0,22	0,28	0,27	0,3	0,4	0,13	0,13	0,02	0,58	0,2	0,11
NO ₃ ⁻ (mg/l)	22,6947	23,2725	22,9447	22,4769	22,6866	22,4867	0,3553	0,6096	0	0,6986	0,2842	0,2141
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,49	0,364	0,443	0,426	0,546	0,66	0,516	0,502	0,617	0,622	0,821	0,664

Lisa 4. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 26.-27.02.2015.

Seireala	Kiigumõisa (Roosna-Alliku)						Prästvike (Vormsi)			Viidumäe (Saaremaa)		
Seirepunkt	A2-1	A2-2	A2-3	A3-1	A3-2	Truup	P1	P2	Ravi 1	V1-1	V1-2	V2-1
	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 3	Allikas 3	Väljavool Jägala jökke	Suurallikas	Suurallikas	Ravi allikas	Põhja pool	Põhja pool	Lõuna pool
Leelisus (mg- CaCO ₃ /l)	273	273	276	260	275	274	95	198	251	161	144	145
pH	7,23	7,31	7,29	7,31	7,32	7,26	7,34	7,11	7,22	7,57	7,49	7,72
F ⁻ (mg/l)	0,0536	0,0583	0,0607	0,0668	0,0697	0,0685	0,35	0,5754	0,6101	0,3129	0,0728	0,0584
Cl ⁻ (mg/l)	8,3249	8,3877	8,4242	8,5075	8,4118	8,1923	6,1212	6,0072	7,7436	5,752	5,8267	8,4688
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	15,3542	15,3443	15,4571	15,7187	15,6149	15,445	49,3669	65,2988	49,5336	2,7412	2,812	5,9864
Li ⁺ (mg/l)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0003	0,0005	0,0003	0	0	0
Na ⁺ (mg/l)	4,859	3,767	3,687	3,834	4,593	3,58	4,421	4,125	6,328	4,852	4,909	6,293
K ⁺ (mg/l)	3,471	1,819	1,782	1,834	2,035	1,71	2,282	3,764	3,576	1,124	0,828	1,455
Mg ²⁺ (mg/l)	20,889	21,029	20,827	21,284	21,161	20,887	13,153	14,062	15,155	10,204	9,482	7,581
Ca ²⁺ (mg/l)	105,66	105,997	104,388	106,593	106,756	106,638	63,802	120,148	112,46	86,074	83,874	84,419
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	333,06	333,06	336,72	317,2	335,5	334,28	115,9	241,56	306,22	196,42	175,68	176,9
Temp (°C)	6,8	6,2	6,1	6,1	6,1	5,4	2	5,3	7	5,4	5,9	5,3
Elektri juhtivus (µS/cm)	603	613	616	613	613	604	422	597	604	437	430	426
SI	0,09	0,16	0,14	0,14	0,18	0,1	-0,51	-0,14	0,07	0,14	0,01	0,24
NO ₃ ⁻ (mg/l)	25,9543	26,212	26,2483	25,8773	25,6641	24,078	16,1717	5,9632	0	0,3689	0,6382	0,4736
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,653	1,291	0,385	0,408	0,369	0,264	0,35	0,39	0,394	0,427	0,373	0,425

Lisa 5. Kogutud ja analüüsitud veekeemia andmed, 21.-22. ja 27.04.2015.

Seireala	Kiigumõisa (Roosna-Alliku)						Prästvike (Vormsi)			Viidumäe (Saaremaa)		
Seirepunkt	A2-1	A2-2	A2-3	A3-1	A3-2	Truup	P1	P2	Ravi 1	V1-1	V1-2	V2-1
	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 2	Allikas 3	Allikas 3	Väljavool Jägala jökke	Suurallikas	Suurallikas	Ravi allikas	Põhja pool	Põhja pool	Lõuna pool
Leelisus (mg- CaCO ₃ /l)	296	268	276	277	271	284	299	302	277	217	210	215
pH	7,336	7,385	7,355	7,37	7,383	7,49	7,129	7,205	7,257	7,604	7,767	7,841
F ⁻ (mg/l)	0,059	0,0552	0,0549	0,0601	0,0588	0,0959	0,5463	0,5094	0,5533	0,0899	0,1165	0,0822
Cl ⁻ (mg/l)	7,9109	7,978	7,7189	7,8954	7,9124	8,0096	6,2471	6,0117	7,4681	6,0786	5,769	7,6378
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	14,3819	14,4913	14,5022	14,7121	14,5884	14,6151	72,9946	75,1283	47,8289	2,9683	2,4478	5,255
Li ⁺ (mg/l)	0,0001	0	0	0,0003	0,0005	0,0005	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
Na ⁺ (mg/l)	4,246	4,543	5,624	5,993	10,659	12,599	4,66	4,166	4,953	8,787	4,197	4,759
K ⁺ (mg/l)	0,606	0,829	1,566	3,22	2,357	7,459	1,903	1,8	2,231	3,672	1,668	2,202
Mg ²⁺ (mg/l)	7,452	7,529	8,379	14,092	13,788	13,8	19,701	19,922	20,662	20,318	19,779	20,3
Ca ²⁺ (mg/l)	86,607	75,673	81,375	105,828	122,144	121,724	98,58	98,607	100,594	100,123	97,752	100,072
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	361,12	326,96	336,72	337,94	330,62	346,48	364,78	368,44	337,94	264,74	256,2	262,3
Temp (°C)	6,8	6,8	6,9	7,1	7	8,9	7,8	8,4	7	6	6,5	4,8
Elektrijuhtivus (µS/cm)	590	590	592	588	593	589	653	655	594	428	423	448
SI	0,16	0,12	0,13	0,25	0,3	0,45	0	0,09	0,1	0,35	0,41	0,56
NO ₃ ⁻ (mg/l)	26,8897	27,3298	27,2513	26,9003	26,8557	26,4436	3,9457	3,3181	0	0,614	0,4319	0,1733
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,182	0,699	0,695	0,541	0,818	0,687	0,406	0,674	0,647	0,821	0,578	0,625

Lisa 6. Seirepunktidest võetud setteproovide analüüs, CaCO_3 sisalduse määramine.

Seirepunkt	Sette kaal peale kuivatamist, koos kausiga (g)	Kaal peale kuumutamist 550 kraadi, koos kausiga (g)	Kaal peale kuumutamist 950 kraadi, koos kausiga (g)	Kausi kaal (g)	Kuivatatud sette kaal (g)	Kuumutuskadu CO_2 (g)	CaCO_3 sisaldus (%)
A2-1	36,552	36,045	35,184	21,849	14,703	0,861	13,31643
A2-2	27,813	26,453	26,407	25,5	2,313	0,046	4,522438
A2-3	21,645	20,822	20,753	19,305	2,34	0,069	6,705385
A3-1	39,464	39,413	38,854	25,452	14,012	0,559	9,071981
A3-2	27,986	26,849	26,721	22,934	5,052	0,128	5,76152
P1	31,086	30,478	30,03	24,655	6,431	0,448	15,84127
P2	33,871	33,119	32,63	23,525	10,346	0,489	10,74798
Ravi 1	26,346	25,77	25,143	23,223	3,123	0,627	45,65476
V1-1	38,395	37,465	36,268	25,34	13,055	1,197	20,85008
V1-2	66,926	66,606	65,773	43,018	23,908	0,833	7,923047
V2-1	45,42	44,624	44,401	43,909	1,511	0,223	33,56069

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Raul Paat,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Kaltsiidi väljasettimise potentsiaali hindamine Eesti allikasooode allikates

mille juhendajateks on Marko Kohv ja Martin Liira

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **21.05.2015**